

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251567

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

---

(21)Application number : 09-054345

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1997

(72)Inventor : KITAMOTO TAKESHI  
HASHIMOTO TOMIO  
IIDA YASUHARU

---

(54) RECORDING LIQUID FOR INK JET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject recording liquid capable of providing a record good in water resistance for any image receiving unit in spite of water used as a medium by dissolving an oil-soluble dye in a radical-polymerizable ethylenically unsaturated monomer and then carrying out the emulsion polymerization in the presence of a surfactant, etc.

SOLUTION: This recording liquid for ink jets is obtained by dissolving an oil-soluble dye such as C.I. Solvent Yellow 2 in a radical-polymerizable ethylenically unsaturated monomer such as an alkyl (meth)acrylate and then carrying out the emulsion polymerization using a surfactant such as a reactive surfactant, a polymerization initiator such as ammonium persulfate and water as essential components. The polymerization is preferably conducted by emulsifying the reactional mixture with a pipe line mixer and the monomer droplet diameter at this time is preferably  $\leq 0.5\mu$  m.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251567

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-54345

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月10日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 北本 剛

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 橋本 富雄

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 飯田 保春

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録液

(57) 【要約】

【課題】 どのような紙に対しても耐水性の良好な記録物が得られるインクジェット用水性記録液を提供すること。

【解決手段】 ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体に油性染料を溶解したのち、界面活性剤、重合開始剤、水を必須成分として、乳化重合することにより得られることを特徴とするインクジェット用記録液である。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体に油性染料を溶解したのち、界面活性剤、重合開始剤、水を必須成分として、乳化重合することにより得られることを特徴とするインクジェット用記録液。

【請求項2】界面活性剤として、反応性界面活性剤を使用することを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録液。

【請求項3】乳化時におけるモノマー油滴径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1および2いずれか記載のインクジェット用記録液。

【請求項4】パイプラインミキサーを用いて乳化することを特徴とする請求項1～3いずれか記載のインクジェット用記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性に優れた記録液に関する。さらに詳しくは、水性でありながら耐水性の優れたインクジェット用記録液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来よりインクジェット用記録液としては、酸性染料、直接染料、塩基性染料などの水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したものがよく用いられている。しかしながら、水溶性染料としては記録液の経時の安定性を得るため、水に対する溶解性の高いものが一般的に用いられている。したがって、前記のインクジェット記録物は一般的に耐水性が悪く、水をこぼしたりすると容易に記録部分の染料のにじみを生じるという欠点があった。このような耐水性の不良を改良するため、染料の構造を変えたり、塩基性の強い記録液を調整することが試みられている。また記録紙と記録液との反応をうまく利用して耐水性の向上を図ることも行われている。これらの方法は、ある種の記録紙については著しい効果をあげているがインクジェット方式による記録においては種々の記録紙を用いるために水溶性染料を使用する記録液では記録物の十分な耐水性が得られないことが多い。

【0003】また、耐水性の良好な記録液としては油性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、溶剤の臭気や溶剤の排出に対して環境上嫌われることがあり、大量の記録を行う場合や装置の設置場所によっては溶剤回収等の必要性が問題となることがある。さらに、油性染料を有機溶剤に溶解したのち水に分散させて水性インキを得る方法が特開昭62-2073号公報に開示されている。この方法によれば水性でありながら耐水性の良好な記録液が得られるが、油性染料の有機溶剤に対する溶解度は必ずしも充分であるとはいえず、水に分散させたときに染料濃度を高くすることが困難であり、高濃度の

2

画像を得ることができなかった。また記録液が有機溶剤を多く含むため、溶剤の臭気や排出の問題もあった。

【0004】したがって、記録物の耐水性をよくするために水系媒体に顔料を分散した記録液の開発が行われている。しかしながら顔料の分散安定性を得るためには、充分な顔料の微細化が必要となり、この製造においては容易な操作で微細な顔料分散のできる技術が必要とされている。顔料の微細化のための分散には分散エネルギーの大きな分散機も必要とされる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、どのような受像体に対しても耐水性の良好な記録物が得られるインクジェット用水性記録液の提供にある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】第一の発明は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体に油性染料を溶解したのち、界面活性剤、重合開始剤、水を必須成分として、乳化重合することにより得られることを特徴とするインクジェット用記録液である。第二の発明は、界面活性剤として、反応性界面活性剤を使用することを特徴とする第一発明記載のインクジェット用記録液である。第三の発明は、乳化時におけるモノマー油滴径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする第一発明ないし第二発明いずれか記載のインクジェット用記録液である。

【0007】第四の発明は、パイプラインミキサーを用いて乳化することを特徴とする第一発明ないし第三発明いずれか記載のインクジェット用記録液である。

## 【0008】

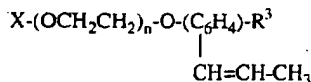
【発明の実施形態】本発明に適用できる油性染料は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体に溶解するものであればよく、水に対して不溶解性の染料である。油性染料としては、例えば、「C. I. ソルベントイエロー 2, 6, 14, 15, 19, 21, 33, 56, 61, 80, 149」, 「C. I. ソルベントオレンジ 1, 2, 6, 14, 37, 40, 44, 45」, 「C. I. ソルベントレッド 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, 132, 218」, 「C. I. ディスパースレッド9」, 「C. I. ソルベントブルー 2, 11, 12, 25, 35, 36, 55, 73」, 「C. I. ソルベントブラック 3, 5, 7, 22, 23, 27」, 「C. I. ソルベントバイオレット 8, 13, 14, 21, 27」等が例示できる。これらの油性染料は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体100重量部に対し、0.1～20重量部使用することが望ましく、より好ましくは1～15重量部使用することである。油性染料がこの量よりも少ないと記録液としての印字の濃度が十分でなく、またこれよりも多いと油性染料の析出を生じたり、乳化重合が十分進まない等の問題が生じる。

【0009】油性染料を溶解するエチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル

3

からなる単量体であり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステリル、メタクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類や、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が使用することができる。また、前記記載のラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体以外に記録液の保存安定性を向上するために、カルボキシル基を有する単量体であるアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を併用することが好ましい。この目的のためにカルボキシル基を有する単量体を全単量体に対して0.1～10重量%使用することが望ましい。0.1重量%以下では重合安定性さらには経時による粘度安定性が悪く、また10重量%以上では得られた記録液の耐水性が悪くなる。

【0010】本発明で使用する乳化剤はノニオン、アニオンいずれを使用してもよいが、しかしながら記録液の耐水性を向上するためには反応性乳化剤を使用するのが好ましい。反応性乳化剤とは、分子内にラジカル重合可能な不飽和二重結合を少なくとも1個以上有するアニオン性またはノニオン性の乳化剤であり、例えば下記一般式(1)、(2)で表されるスルホコハク酸エステル系(市販品としては、例えば花王(株)製ラテムルS-120P、\*



【0016】乳化重合に際しては、これらの1種または2種以上を混合して使用する。これらの乳化剤はラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体100重量に対して0.1～10重量部使用することが望ましい。10重量部以上では粒子径は小さくなるが、多量の乳化剤を使用するためその悪影響として、記録液の耐水性が劣る結果となる。乳化重合においては、重合開始剤として熱または還元性物質などによってラジカル分解してエチレン性不飽和単量体の付加重合を起こさせることができ、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾ系化合物等を有効に使用することができる。その例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などを挙げることができる。重合開始剤の量としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体100重量部に対して0.1～5重量部が使用される。

(3)

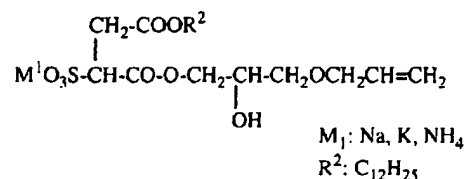
4

\*S-180P、三洋化成(株)製エレミノールJS-2等)、一般式(3)で表されるアルキルフェノールエーテル系(市販品としては、第一工業製薬(株)製アクアロンHS-10、RN-20等)が挙げられる。

一般式(1)

【0011】

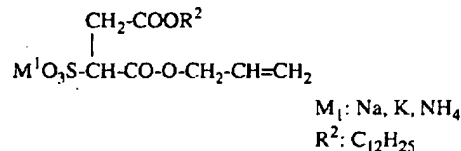
【化1】



【0012】一般式(2)

【0013】

【化2】



【0014】一般式(3)

【0015】

【化3】

 $\text{X}: \text{H}, \text{SO}_3\text{Na}, \text{SO}_3\text{K}, \text{SO}_3\text{NH}_4$  $\text{R}: \text{C}_9\text{H}_{19}$  $n: 0 \sim 200$ 

【0017】乳化重合を行う際には、プレエマルジョンのモノマー油滴径を0.5  $\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以上のモノマー油滴径であると重合の時に凝集物が発生しやすく、また貯蔵安定性が悪くなる。モノマー油滴径を細かくする方法としては、ホモミキサー、ラインミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波等が使用でき、さらにはモノマー油滴径の分布が狭く、かつ短時間で細かくすることができるパイプラインミキサーが適している。また、モノマー油滴径の測定方法としてはレーザー解析法による微粒子径測定装置、光学顕微鏡等が使用できる。

【0018】本発明により製造される記録液は、水性でありながら耐水性が著しく良好であるのでインクジェット用記録液として好適に用いられ、オフィスにおける書類の作成をはじめ、郵便物の宛名書き、ダンボールのマーキング、ナンバリング、バーコード等の分野にて利用することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明をさらに詳細

(4)

5

に説明する。実施例中、部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。

#### 実施例 1

表 1 に示すラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体組成に油溶性染料オリエント化学(株)社製「オイルブラックBY」を完全に溶解させ、界面活性剤、水を加えたのち、パイプラインミキサーによりモノマー油滴径を0.5 μm 以下にする。攪拌機、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に反応釜量を仕込み、窒素ガスで飽和させる。内温を55℃に昇温した後、重合開始剤の反応釜量を添加し、5 分後に滴下を開始した。滴下量を1 時間で滴下し、60~65℃の間で重合を行い、さらに1 時間 \*

6

\* 熟成した後に冷却を行い、アンモニアでpH8 ~9 に調製した。油滴径の測定、得られた記録液の粒子径の測定はレーザー解析法微粒子径測定装置(コルター社製ナノサイザー)で測定した。固形分 30.0%, 粘度 120cps, 粒子径 70nm の記録液を得た。この記録液をヒューレッドパッカード社製「thinkjet」のカートリッジに入れてコピー用の市販の紙で記録を行ったところ、良好な記録物が得られた。十分に乾燥した後、記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しはなく十分な耐水性を有していた。

【0020】

【表 1】

【表 1】

原料名	全量	反応釜量	滴下量
エチレン性不飽和単量体			
メタクリル酸メチル	87.5	4.4	83.1
スチレン	54.0	2.7	51.3
アクリル酸2 エチルヘキシル	123.1	6.2	116.9
メタクリル酸	5.4	0.3	5.1
油溶性染料			
オイルブラックBY	27.0	1.4	25.6
反応性乳化剤			
エレミノールJS-2 *1	44.5	2.2	42.3
重合開始剤			
t-7 * フェルト * 0.8 * オキシド * *2	14.5	9.5	5.0
ロングリット *3	36.5	36.5	0.0
イオン交換水	614.5	30.7	583.8
合 計	1007.0		

\*1 エレミノールJS-2 三洋化成(株)社製 有効成分38%

\*2 t-7 \* フェルト \* 0.8 \* オキシド \* 有効成分5%

\*3 ロングリット 有効成分1%

#### 【0021】実施例 2~5

油溶性染料を下記の染料に変えた以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録液を調製した。これら記録液を用い実施例 1 と同様にして記録を行ったところ、良好な記録物が得られた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しはなく十分な耐水性を有していた。

実施例 2 : オリエント化学(株)社製「オイルブルーBOS」を用いたもの。

実施例 3 : オリエント化学(株)社製「オイルレッド」

を用いたもの。

実施例 4 : ヘキスト(株)社製「FAT BLACK HB-01」を用いたもの。

実施例 5 : ゼネカ(株)社製「PRO JET BLACK ALC POWDER」を用いたもの。

実施例 1~5 で得られたインクジェット用記録液に水酸化ナトリウム水溶液を適量加えて、電導度を0.8mS 以上に調整した。この記録液は、連続噴射式(スイート方式)のインクジェットプリンターの35 μm のノズルから安定した印字を行うことができ、記録した文字は水を垂

(5)

7

らしてもインキのにじみや流れ出しを生じることはなく充分な耐水性を示した。

【0022】また、実施例1～5で得られたインクジェット用記録液はオンディマンド方式のインクジェットプリンターの40 $\mu$ mのノズルから安定した印字を行うことができ、記録した文字は水を垂らしてもインキのにじみや流れ出しを生じることはなく充分な耐水性を示した。

比較例1

実施例1の油性染料を水性染料に代えた以外は同様にしてインクジェット用インキを調整した。

(1) 反射濃度および耐水性

実施例および比較例で得られた記録物の反射濃度および \*

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
反射濃度	1. 2	1. 3	1. 4	1. 1	1. 1	1. 0
耐水性	○	○	○	○	○	×
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○

【0024】

【発明の効果】本発明により、水を媒体としながらも耐水性の良好な記録物を与えるインクジェット用記録液が

8

\* 耐水性を評価した結果を表2に示す。なお、反射濃度はマクベス社製「RD-918」で測定し、耐水性は記録物を24時間25℃の水に浸したときの反射濃度の低下で評価(○：反射濃度の低下が5%未満，×：反射濃度の低下が5%以上)した。

(2) 貯蔵安定性

実施例および比較例で得られた記録物の貯蔵安定性を評価した結果を表2に示す。50℃にて30日間保存した後の粘度変化より判断を行った(○：粘度保持率が80%以上，×：粘度保持率が80%未満)。

【0023】

【表2】

得られるようになった。これにより、被記録体の制約が非常に少なくなり、従来は被記録体の影響により耐水性の不足を生じることがなくなった。

